

**(54) ANTISTATIC FLUORORESIN COMPOSITION**

(11) 4-309548 (A) (43) 2.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-72821 (22) 5.4.1991  
 (71) DAIKIN IND LTD(1) (72) NORIMASA HONDA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08L27/18, C08K3/22, C08K7/08, C08K7/18

**PURPOSE:** To prepare the title compsn. which gives a white molded article by compounding a fine polytetrafluoroethylene powder with an acicular conductive titanium oxide.

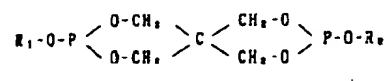
**CONSTITUTION:** The title compsn. comprises a fine polytetrafluoroethylene powder and an acicular conductive titanium oxide. A minute amt. (1-2wt.%) of the oxide can be replaced by a spherical titanium oxide without detriment to the volume resistivity, thus enabling the effective utilization of the spherical one which is relatively cheap. The acicular oxide prepd. by forming a conductive layer comprising tin (IV) oxide and antimony trioxide on the surface of titanium oxide is pref. The polyethylene powder is prepd., e. g. from a TFE homopolymer or a copolymer of TFE with up to 2wt.% olefin.

**(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION**

(11) 4-309550 (A) (43) 2.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-73324 (22) 5.4.1991  
 (71) MITSUBISHI KASEI CORP (72) TAKAYUKI KANAI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08L67/00, C08K5/524

**PURPOSE:** To prepare the title compsn. excellent in melt stability with coloration inhibited and without detriment to the degree of polymn. by compounding a specific copolyester with a pentaerythritol diphosphite compd.

**CONSTITUTION:** The title compsn. comprises 100 pts.wt. copolyester consisting of ethylene glycol units, bisphenol A [2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane] units, and terephthalic acid units and 0.001-10 pts.wt. pentaerythritol diphosphite compd. of formula I (wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, or aralkyl). The ratio of molar amts. among ethylene glycol units [A], bisphenol A units [B], and terephthalic acid units [C] in the copolyester is pref. as shown by formula II.



$$0.2 \leq [B] / ([A] + [B]) \leq 0.9$$

**(54) THERMOPLASTIC POLYESTER COMPOSITION**

(11) 4-309551 (A) (43) 2.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-75200 (22) 8.4.1991  
 (71) TORAY IND INC (72) MASAHIRO KIMURA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08L67/02, C08J5/18, C08K9/04, C08L67/02

**PURPOSE:** To improve the affinity of particles to a polyester and thus prepare the title compsn. which is molded into a film or fiber contg. few voids and excellent in slipperiness and resistance to shaving by specifically treating the surfaces of the particles.

**CONSTITUTION:** The title compsn. contains 0.001-10.0wt.% inorg. particles having a mean diameter of 0.001-3.0μm and being treated with an isocyanate compd. and a water-sol. polyester compd. each in an amt. of 0.0001-10.0wt.% of the particles.

特開平4-309548

(43) 公開日 平成4年(1992)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/18	L G K			
C 0 8 K 3/22	K J G	7167-4 J		
7/08	K J N	7167-4 J		
7/18	K J N	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

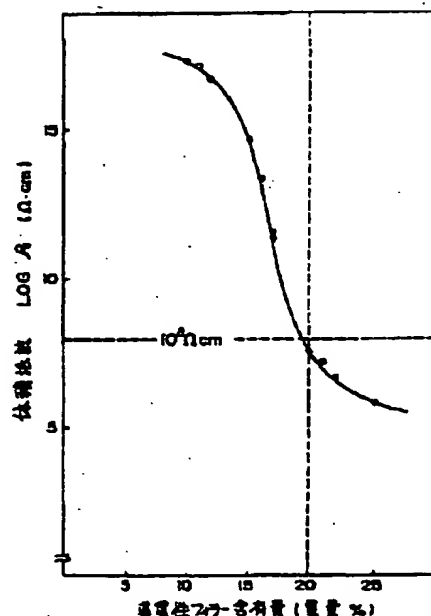
(21) 出願番号	特願平3-72821	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成3年(1991)4月5日	(71) 出願人	000229564 日本バルカー工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
		(72) 発明者	本田 紀将 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	池田 隆治 大阪府和泉市府中町5丁目8-32
		(74) 代理人	弁理士 青山 深 (外1名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止性フッ素樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 白色の成形品を与えるポリテトラフルオロエチレンファインパウダー組成物を提供する。

【構成】 ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーおよび針状導電性酸化チタンから成る帯電防止性フッ素樹脂組成物。



● 針状導電性酸化チタンのみ  
○ 針状導電性酸化チタン+球状導電性酸化チタン

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーおよび針状導電性酸化チタンを含有することを特徴とする帯電防止性フッ素樹脂組成物。

【請求項2】 更に球状導電性酸化チタンを含む請求項1記載の帯電防止性フッ素樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、帯電防止性フッ素樹脂組成物に関し、更に詳しくは白色の成形品を与える帯電防止性フッ素樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと言う。）粉末は、モールディングパウダーとファインパウダーの2種に大別される。後者のファインパウダーは、一般にテトラフルオロエチレン（以下、TFEと言う。）を乳化重合して得られる粒径0.1～0.3μm程度のコロイド状PTFE粒子の水性分散液の凝析によって製造される。

【0003】 この様にして得られるPTFEファインパウダーは、有機溶剤に濡れ易いので、ナフサのような押出助剤を添加して行なういわゆるペースト押出成形用に主として使用され、薄肉チューブ、パイプ、シートなどの成形品として、あるいは電線被覆などに用いられている。

【0004】 一般に、PTFE成形品は、耐熱耐薬品性、電気絶縁性に優れ、特異な非粘着性と低い摩擦係数を有している。その反面、機械的性質、たとえば圧縮強さ、耐摩耗性が劣るという欠点がある。また、帯電し易いので、粉体によっては粉体輸送時に、静電爆発を起こす危険性もある。

【0005】 そこで、従来から、導電性付与、たとえば帯電防止の目的で各種充填材の研究が盛んに行なわれている。帯電防止材料として使用されている充填材としては、一般にカーボンが用いられている。

【0006】 PTFEファインパウダーに導電性を付与するには、特公昭49-17856号公報、特公昭52-34653号公報に記載されているように、導電性カーボン粉末を充填材として用いる。

【0007】 しかしながら、カーボンは黒色であるため、カーボン含有PTFEファインパウダーも黒色となり、帯電防止の効果があるにもかかわらず、用途において様々な制限を受けている。すなわち、半導体、食品関連分野では、その性格上ゴミ（異物）混入を嫌うために、黒色材料はその色だけで排除される傾向にある。さらに黒色は、各種着色剤による自由な着色を妨げるという欠点を持つ。

【0008】 白色の導電性充填材としては、導電性酸化チタンが知られており、カーボンの持つ色の問題を解決した例は、特公平1-16854号、特開昭63-21

0156号などがあるが、これらはフッ素樹脂の懸濁重合品または熱熔融タイプフッ素樹脂への混合であり、フッ素樹脂の乳化重合品（PTFEファインパウダー）に関するものではない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、白色の成形品を与える帯電防止性PTFEファインパウダー組成物を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーおよび針状導電性酸化チタンを含有することを特徴とする帯電防止性フッ素樹脂組成物を提供する。

【0011】 本発明で使用するPTFEファインパウダーとしては、TFEの単独重合体、および変性剤として2重量%以下のオレフィン類（たとえば、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなど）を共重合したTFE共重合体が挙げられる。

【0012】 本発明において使用する充填材である針状導電性酸化チタンは、針状（短軸0.05～0.2μm、長軸3～12μm）の酸化チタンをベースにし、その表面に金属酸化物の導電層、たとえば酸化スズ系の導電層を形成したものである。具体的には酸化チタンの表面に、酸化スズ（IV）と三酸化アンチモンの導電層を形成したものが好適である。

【0013】 充填材をPTFEファインパウダーに配合する方法としては、乾式法と湿式法とがある。乾式法はPTFE水性分散液を凝析し、ファインパウダーにした後に充填材を加える方法であるが、この方法を採用すると、ファインパウダー自体が一次粒子が集まった二次的凝集体となっているため、充填材と均一に混合することができない。その上、混合時の機械力によってPTFE粉末が変形するため、内部構造の均一な成形品は得られない。

【0014】 従って、このような欠点のない混合粉末を製造するためには、混合方法として湿式法が採用される。湿式混合法は、PTFEの水性分散液に充填材粉末を粉末の形で、または同じ水性分散液の形で添加し、共凝析させることによって充填材入りファインパウダーを得る方法である。

【0015】 さらに、凝析工程の開始から完了までの間に、沸点が30～150℃、20℃における表面張力が35dyn/cm以下の水不溶性有機液体（たとえば、パークロロエチレン、トリクロロトリフルオロエタン、ジフルオロテトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエタン、5フッ化プロパノール）を加えることで得られる粒子が適当な大きさの球状ないしは顆粒状に集塊化され、その取扱性が格段に向上することも知られている。

【0016】PTFEの水性分散液としては、平均粒径0.1~0.3 $\mu\text{m}$ のコロイド状PTFE粒子を5~35重量%含む水性分散液が好ましい。

【0017】針状導電性酸化チタンをそのままPTFE水性分散液に添加すると、水相に充填材が分離してしまう。そこで、針状導電性酸化チタンを予め表面処理しておく必要があり、シラン系のカップリング剤により処理するのが好ましい。シラン系のカップリング剤には、その官能基の種類により、ビニル系、エポキシ系、アミノ系、フェニル系など、様々な種類があるが、処理後の水への分散性から、アミノシランカップリング剤が最も好ましく、処理に用いる量は通常2~4重量%である。

【0018】表面処理した針状導電性酸化チタンを粉末の形でPTFEの水性分散液に添加し、攪拌することで、帯電防止性PTFEファインパウダーを得ることが可能である。しかし、そのようなファインパウダーを用いたペースト押出品の外観は悪くなる傾向にある。これは、針状導電性酸化チタン同志のからみ合いによるものと考えられ、このからみ合いは、単に水に混ぜただけではほぐれない。そこで、表面処理した針状導電性酸化チタンを予めペイントシェーカーもしくはビーズミルなどの分散機を用いて水に分散しておくことよい。この水分散によって、針状導電性酸化チタンのからみ合いがほぐれ、成形品の外観が良好となる。

【0019】一般に、樹脂の体積抵抗率( $\rho_v$ )が $10^4 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にある場合、その樹脂は帯電防止効果を持つといえる。本発明の白色帯電防止性PTFE組成物は複合系であるので、その体積抵抗率は、充填材である針状導電性酸化チタンの含有量、長さや径の比や樹脂中での充填材の分散程度に大きく影響される。

【0020】本発明者らは、分散機を使用して水分散した針状導電性酸化チタンを用いて、そのPTFE中の含有量と体積抵抗率( $\rho_v$ )との関係を調べた。体積抵抗率の測定法は次の通りである。凝析、乾燥および分級した白色帯電防止性PTFEファインパウダーに任意の押出助剤を加え、ペースト押出により、直径5mmのロッドを得る。そのロッドを、助剤が乾燥しないうちにカレンダーロールによりシート化する。得られたシートを乾燥した後、360℃で3分間焼成する。そのシート(厚み200 $\mu\text{m}$ )を支持具に固定し、その体積抵抗率に応じてテスターまたは抵抗微小電流計で抵抗を測定する。

【0021】測定結果を図1に示す。この結果によれば、帯電防止効果を得るための針状導電性酸化チタンの最低含有量は約17重量%となる。ここで、必要以上の充填量で針状導電性酸化チタンを用いたとしても、体積抵抗率の低下割合は小さくなり、期待するほどの効果が得られないばかりでなく、凝析時にフィラー分離が起こり易くなる。従って、本発明においては、針状導電性酸化チタンの含有量は、組成物重量に対して、17~22重量%、より好ましくは20~22重量%、特に約20

重量%である。

【0022】さらに、針状導電性酸化チタンに球状導電性酸化チタン(粒径0.2~0.3 $\mu\text{m}$ )を微量(1~2重量%)添加すると、重量で同量の針状導電性酸化チタンと同程度の体積抵抗率となることが判った。このことにより、比較的安価な球状導電性酸化チタンを有効に使用することができる。

【0023】本発明の白色帯電防止性PTFEファインパウダーは、通常200~5000 $\mu\text{m}$ の粒径を有し、分散液からの分離が容易で流動性が良く、乾燥後も凝塊を生じないので非常に取り扱い易い。さらに、この粉末には、充填材料である針状導電性酸化チタンが均一に混合されており、安定して $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の体積抵抗率をもつ。

【0024】又、ペースト押出成形及びカレンダーリングも容易で、任意の厚みのシート、チューブ、パイプ、棒などに成形可能である。

【0025】こうして得られたパイプは、配管の内壁とすることにより、粉体輸送の際の静電帯電防止に効果がある。チューブや切削小物は、ICやLSIなどの半導体、電気機器分野への応用が可能である。

【0026】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらにより何ら制限されるものではない。

#### 【0027】実施例1~4および比較例1~5

アミノシランカップリング剤3重量%により乾式処理した針状導電性酸化チタンを分散機で水に分散させた。この時の固形分濃度は約20重量%で、pHは約10であった。

【0028】凝析装置は、直径180mmの円筒型で内容積5000mlの邪魔板(幅11mm)付攪拌容器から成り、攪拌機として、その軸芯下端に箱型攪拌翼(回転外径90mm、高さ60mm)を有するものを用いた。PTFEと充填材との共凝析は下記の手順で行なった。

【0029】まず、攪拌容器に水を混合液中のポリマー濃度が12~14重量%となる量で仕込み、300rpmで攪拌しながら、水分散針状導電性酸化チタンを固形分で表1に示す量(xg)加えた。次に、パーフルオロオクタン酸アンモニウムを分散剤とした乳化重合により調製したPTFE水性分散体をポリマー固形分で表1に示す量(yg)注入し、攪拌速度を450rpmに上げた。すると、混合溶液の粘度が急速に上昇し、15~40秒で頂点に達するが、その後、下降した。

【0030】次いで、混合液中へ水不溶性の有機液体であるトリクロロトリフルオロエタン110mlを徐々に添加すると、粒子の生成が始まった。約2分の整粒の後、攪拌を停止した。共凝析物を48メッシュ金網により、濾過分離し、金網上で水切りし、130℃で乾燥した。乾燥後、得られた粉末の重量を測定して、収率を求めた(計算得量450g)。結果を表1に示す。

【0031】尚、比較例4では、未処理の針状導電性酸化チタンを水分散したもの(pH=2)を用い、比較例5では、未処理の針状導電性酸化チタンの未分散品を用い\*

\*た(ただし、10リットルスケール)。

【0032】

【表1】

	凝 析						
	針状導電性酸化チタン (重量%)	x (g)	y (g)	凝析時 添加物	*1 スラリーピーク 時間(秒)	*2 フィルター 分離状況	収率(%)
実施例1	17	78.5	373.5	S-3*	28	○	99
実施例2	20	90	360	S-3	25	○	98
実施例3	21	94.5	355.5	S-3	25	○	98
実施例4	22	99	351	S-3	25	○	98
比較例1	10	45	405	S-3	40	○	99
比較例2	15	67.5	382.5	S-3	30	○	99
比較例3	25	112.5	337.5	S-3	15	×	98
比較例4	10	45	405	なし	6分30秒	×	83
比較例5	15	135	765	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> S-3	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> を添加せず	△	99

注 \*1)トリクロロトリフルオロエタン

注：※1 (スラリーピーク時間) PTFE水性分散体投入後、スラリーピークに達するまでの時間(秒)

※2 (フィルター分離状況) ○：フィルター分離なし(廃水透明)、あるいは若干のフィルター分離

×：フィルター分離(廃水白濁)

【0033】上記実施例および比較例で得た粉末を用いてペースト押出成形を行なった。粉末100重量部に、IPソルベント1620(出光石油製)21重量部を混※

※合し、この混合物を押出絞り比(Reduction Ratio)36、押出速度20mm/minの条件下、ペースト押出して

20 外径5mmのロッドを成形し、その外観を観察した。

【0034】さらに、このロッドをシート化し、その体積抵抗を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

	押 出 成形品外観	ρv 測 定	
		ρv値(Ω・cm)	測定電圧(V)
実施例1	○	4.0×10 <sup>11</sup>	テスター
実施例2	○	3.6×10 <sup>7</sup>	テスター
実施例3	○	1.8×10 <sup>7</sup>	テスター
実施例4	○	5.1×10 <sup>6</sup>	テスター
比較例1の粉末	○	2×10 <sup>17</sup>	250
比較例2	○	5×10 <sup>14</sup>	10
比較例3	○	6.9×10 <sup>6</sup>	テスター
比較例4	○	未測定	—
比較例5	×	未測定	—

【0036】実施例5および比較例6～9

実施例1において使用したアミノシランカップリング剤処理済水分散の針状導電性酸化チタンに加えて、球状導電性酸化チタンを同様の処理に付して使用した。比較例6と8では球状導電性酸化チタンを1重量%、比較例7と実施例5ではを2重量%用いて、その効果を調べ

た。又、比較例9では、針状導電性酸化チタンを使わなかった。凝析装置、凝析条件、押出条件、ρv測定条件は実施例1と同様である。結果を表3に示す。実施例5及び比較例6～8は、図1の曲線にのっている。

【0037】

【表3】

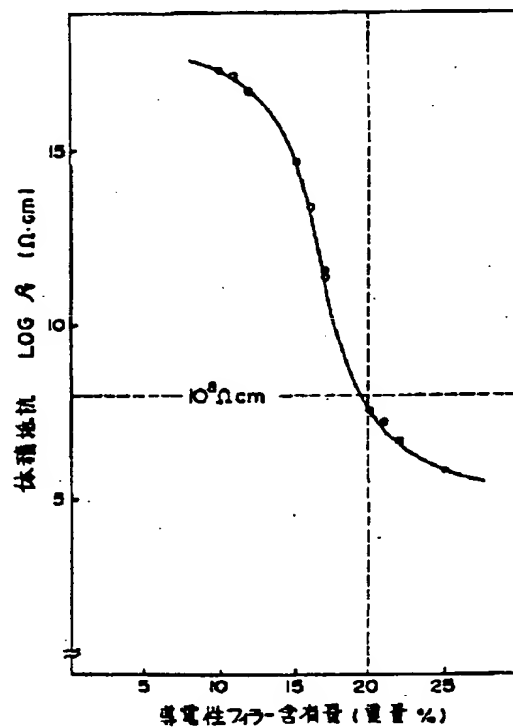
	充填材割合(%)		凝 析		押出	$\rho_v$ 測 定	
	針状導電性酸化チタン	球状導電性酸化チタン	フィラー分散状況	収率(%)	成形品外観	$\rho_v$ 値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	測定電圧(V)
比較例6	10	1	○	99	○	$1.4 \times 10^{17}$	100
比較例7	10	2	○	99	○	$4.9 \times 10^{16}$	10
比較例8	15	1	○	99	○	$2.2 \times 10^{13}$	10
実施例1	17	0	○	99	○	$4.0 \times 10^{11}$	10
実施例5	15	2	○	99	○	$2.2 \times 10^{11}$	10
比較例9	0	20	×	92	△	$9.1 \times 10^{13}$	10

【図面の簡単な説明】

の含有量と体積抵抗率との関係を示すグラフである。

【図1】 実施例および比較例における導電性フィラー

【図1】



● 針状導電性酸化チタンのみ

○ 針状導電性酸化チタン+球状導電性酸化チタン

フロントページの続き

(72)発明者 小野木 博文

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内